

#4/37-2  
Dade

Docket No.: 4468-022

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of



Akira Fujishima et al.

Serial No. 09/939,792

Filed: August 28, 2001

For: PHOTOREACTIVE DEVICES, TRANSLUCENT MEMBERS, ORNAMENTS,  
ANTICORROSION DEVICES, DEVICES FOR REDUCING OXYGEN AND  
DEVICES FOR CONTROLLING GROWTH OF MICROORGANISMS

BOX MISSING PARTS

APPLICATIONS BRANCH

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following applications(s):

**Japanese Patent Application No. 2000-264953 filed September 1, 2000;**

**Japanese Patent Application No. 2001-83306 filed March 22, 2001 and**

**Japanese Patent Application No. 2001-84139 filed March 23, 2001**

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

LOWE HAUPTMAN GILMAN & BERNER, LLP

Benjamin J. Hauptman  
Registration No. 29,310

Date: December 19, 2001  
1700 Diagonal Road, Suite 310  
Alexandria, Virginia 22314  
(703) 684-1111  
(703) 518-5499 Facsimile

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月22日

出願番号

Application Number:

特願2001-083306

出願人

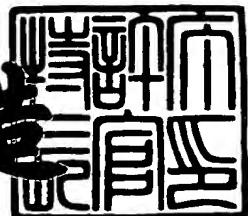
Applicant(s):

藤嶋 昭  
光陽電気工事株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3080116

【書類名】 特許願

【整理番号】 KOY00101

【提出日】 平成13年 3月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/00

【発明の名称】 酸素還元方法、酸素還元部材、微生物の増殖を抑制する方法および微生物の増殖を抑制する部材

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

【氏名】 藤嶋 昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市喜平町2丁目8番地3-504

【氏名】 立間 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都豊島区池袋本町3丁目21番地15

【氏名】 大古 善久

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地 光陽電気工事  
株式会社内

【氏名】 斎藤 修一

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地 光陽電気工事  
株式会社内

【氏名】 柏崎 勝久

【特許出願人】

【識別番号】 591115936

【氏名又は名称】 藤嶋 昭

【特許出願人】

【識別番号】 591237917

【氏名又は名称】 光陽電気工事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097490

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100113354

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 総

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082578

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素還元方法、酸素還元部材、微生物の増殖を抑制する方法  
および微生物の増殖を抑制する部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を還元する方法であって、

光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、前記光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する酸化還元材料とを使用し、光照射時には前記光励起半導体からの電子を前記酸化還元材料に供給して前記酸化還元材料を還元し、非照射時には前記酸化還元材料からこの酸化還元材料の周囲の酸素へと電子を注入することによって前記酸素を還元することを特徴とする、酸素還元方法。

【請求項2】 前記酸化還元材料がエレクトロクロミック材料であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】 基体上に前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層を設け、この電子貯蔵層上に、前記光励起半導体からなる多孔質の半導体層を設けることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 前記エレクトロクロミック材料からなる粉末と前記光励起半導体からなる粉末との混合物の成形体を使用することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項5】 前記酸素を還元することによって少なくとも過酸化水素を生成させることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項6】 微生物の増殖を抑制することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項7】 微生物の増殖を抑制する方法であって、

還元時にタンクスエンブロンズ構造の結晶構造をとる金属酸化物を使用し、前記金属酸化物に電子を供給して前記金属酸化物を還元し、還元後の前記金属酸化物が酸化する間にこの金属酸化物の周囲の酸素を還元し、前記微生物の増殖を抑制することを特徴とする、微生物の増殖を抑制する方法。

【請求項8】 光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、前記光励

起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する酸化還元材料とを備えており、光照射時には前記光励起半導体からの電子を前記酸化還元材料に供給して前記酸化還元材料を還元し、非照射時には前記酸化還元材料からこの酸化還元材料の周囲の酸素へと電子を注入することによって前記酸素を還元することを特徴とする、酸素還元部材。

【請求項9】 前記酸化還元材料がエレクトロクロミック材料であることを特徴とする、請求項8記載の部材。

【請求項10】 基体と、この基体上に設けられた前記エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、この電子貯蔵層上に設けられた、前記光励起半導体からなる多孔質の半導体層とを備えていることを特徴とする、請求項8または9記載の部材。

【請求項11】 前記エレクトロクロミック材料からなる粉末と前記光励起半導体からなる粉末との混合物の成形体からなることを特徴とする、請求項8または9記載の部材。

【請求項12】 前記酸素を還元することによって少なくとも過酸化水素を生成させることを特徴とする、請求項8～11のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項13】 微生物の増殖を抑制することを特徴とする、請求項8～12のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項14】 微生物の増殖を抑制する部材であって、

還元時にタンゲステンブロンズ構造の結晶構造をとる金属酸化物を備えており、還元後の前記金属酸化物の酸化によってこの金属酸化物の周囲の酸素を還元し、前記微生物の増殖を抑制することを特徴とする、微生物の増殖を抑制する部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素還元方法および酸素還元部材、および微生物の増殖を抑制する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

金属は非常に優れた構造材料であるが、錆による劣化という短所をもつ。金属の錆を防止するための防食塗料として酸化チタンが知られている。特開平11-71684号公報においては、チタン酸化物被膜を形成したステンレス鋼材において、光源の乏しい状態では腐食が進行すると記載されている。そして、この問題点を解決するために、チタン酸化物を含有する表面被膜とステンレス鋼材との間に中間膜を設け、中間膜は、鉄、バナジウム、銅を含有するチタン酸化物被膜とした。これによって、鉄、バナジウム、銅の価数は、光照射時には低くなり（還元され）、光遮断時には高くなる（酸化される）。従って、光遮断時には鉄、銅、バナジウムから電子が発生し、この電子がステンレス鋼材に注入され、防食効果が持続するものと主張されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、金属等の構造物の表面には、長期間経過すると、微生物、例えばカビ、藻、細菌類、真菌類が付着し、繁殖する。こうした微生物の繁殖を、比較的低成本で効果的に抑制する方法は知られていない。過酸化水素やスーパーオキシドのような酸素還元物は、微生物の増殖を抑制する作用が知られているが、このような薬剤を例えば自然環境下で安定して発生させるような構造は知られていない。

## 【0004】

本発明の課題は、光エネルギーを利用して酸素を還元することが可能な酸素還元方法および酸素還元部材を提供することである。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、酸素を還元する方法であって、光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する酸化還元材料とを使用し、光照射時には光励起半導体からの電子を酸化還元材料に供給して酸化還元材料を還元し、非照射時には酸化還元材料からこの酸化還

元材料の周囲の酸素へと電子を注入することによって酸素を還元することを特徴とする、酸素還元方法および部材に係るものである。

## 【0006】

また、本発明は、微生物の増殖を抑制する方法であって、還元時にタンゲステンブロンズ構造の結晶構造をとる金属酸化物を使用し、金属酸化物に電子を供給して金属酸化物を還元し、還元後の金属酸化物が酸化する間にこの金属酸化物の周囲の酸素を還元し、微生物の増殖を抑制することを特徴とする。こうした原理によって微生物の増殖を実際に抑制した類例はない。

## 【0007】

最初に、図1（a）、（b）の模式図を参照しつつ、本発明の原理を説明する。ただし、図1においては、半導体と酸化還元材料（例えばエレクトロクロミック材料）との間に金属が介在している場合について説明する。図1（a）に示すように、光照射時には、光励起半導体が基底準位から伝導帯に励起される。この伝導帯の電位は、金属材料の腐食電位よりも負であるものとする。半導体中で生成した電子は、金属材料へと移動し、金属材料を還元し、金属材料の電位をその腐食電位よりも負に維持する。これと共に、金属材料からの電子がエレクトロクロミック材料（EC材料）へと移動する。エレクトロクロミック材料は、この電子を取り込み、外部からプロトンを取り込んでブロンズ構造に変化し、電子を貯蔵する。

## 【0008】

光の照射を停止すると、図1（b）に示すように、半導体の電位は正の方向に移動する。この際、エレクトロクロミック材料からの電子が、周囲の酸素と反応し、酸素の還元を引き起こすことを発見した。こうした酸素の還元によって過酸化水素やスーパーオキシドが生成し、これらは微生物の増殖抑制などに有用である。その上、こうした酸素還元プロセスは、特に外部から電圧を加えることなしに引き起こされるし、また繰り返し引き起こすことが可能である。従って、比較的に低い運転コストで、構造物などの表面を長期間にわたって防汚することが可能になった。

## 【0009】

光励起半導体と酸化還元材料との間に導電性材料、特に金属材料を介在させることができる。また、酸化還元材料は、光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する必要がある。これによって、光照射時に半導体が励起されたときに、図1(a)に示すように、半導体からの電子が酸化還元材料中へと注入可能になる。

## 【0010】

図1(a)の模式図においては、半導体中で生成した電子が、いったん金属材料中に入り、金属材料から酸化還元材料へと電子が移行している。しかし、半導体からの電子を、金属材料を介在させることなく、酸化還元材料へと直接に注入することも可能である。

## 【0011】

光励起半導体は、光照射時に電子を生成する半導体である。具体的には、TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdS、CdSe、ZrO<sub>2</sub>、GaP、SiC、Si、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、W<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、SnO<sub>2</sub>などが挙げられるが、TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、SiCが特に好ましい。

## 【0012】

また、光照射時とは、光励起半導体が電子を生成するような光を照射している場合を言い、光励起半導体が電子を生成しないような光は、このとき照射してもよく、照射していないともよい。また、非照射時とは、光励起半導体が電子を生成するような光を照射していない場合を言い、光励起半導体が電子を生成しないような光は、このとき照射してもよく、照射していないともよい。

## 【0013】

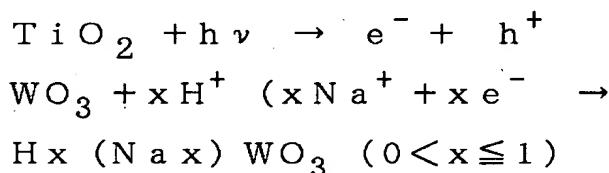
エレクトロクロミック材料は、還元性条件下においては、プロトンなどの存在下に還元され、電子とプロトンとを取り込んでブロンズ構造を形成する。そして、酸化性条件下では、電子を放出し、との結晶構造に戻る。この酸化-還元反応は可逆的である。そして、この酸化-還元反応に伴い、特定の色を発色する性質を有している。こうした材料としては、具体的には、遷移金属酸化物である、W<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、MoO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、IrO<sub>x</sub>、TiO<sub>2</sub>、NiO<sub>x</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-MoO<sub>3</sub>を挙げることができる。エレクトロクロミック材料としては、完全発色型の材料が特に好ましく、W<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、MoO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-MoO<sub>3</sub>が特に好ましい。

## 【0014】

特に好適な実施形態においては、エレクトロクロミック材料は、還元性条件下においてタングステンブロンズ構造を形成する材料である。この化合物は、タングステンブロンズ ( $H_xWO_3$ ) ( $0 < x \leq 1$ ) と同様の構造を有する不定形化合物である。 $x$  が約 1 のときに青銅（ブロンズ）色をもつ。タングステンブロンズ構造の化合物は極めて多く見出されている。一般式  $A_xB_yO_z$  としたとき、A は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Cu、Sn、Pb などのイオンである。B は Mo、Nb、Re、Ti、V などのイオンである。

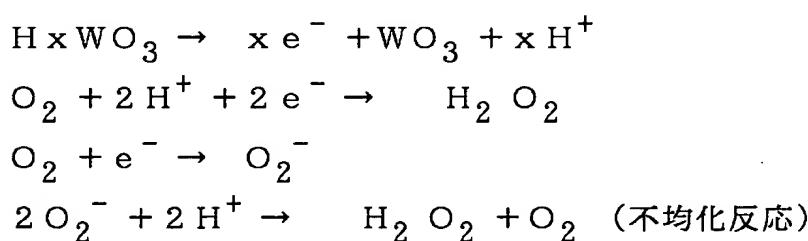
## 【0015】

以下、酸化チタン（光励起半導体）と、酸化タングステン（エレクトロクロミック材料）との組み合わせを利用した場合について、更に具体的に説明する。気相中、液相中において、光照射下で、 $TiO_2$  の強い還元力により  $WO_3$  を還元させる（ブロンズ化）。この際の反応式は以下のとおりである



## 【0016】

暗状態になると、 $WO_3$  が自然酸化するときに放出する電子によって、気相中、液相中の酸素が還元され、スーパーオキサイドや  $H_2O_{32}$  が生成する。これらの生成物は、抗菌、抗微生物、ガン細胞阻止などの効果がある。この際の反応式は以下のとおりである。



## 【0017】

光励起半導体と酸化還元材料との位置関係や各構成は、特に限定されない。しかし、光励起半導体は、少なくとも光照射可能な位置になければならない。また、酸化還元材料は、プロトン源に対して接触していることが好ましい。このプロ

トン源としては、大気、外気、プロトンを含有する流体、プロトンを含有する固体物がある。

## 【0018】

具体的には、次の形態が好ましい。

(1) 基体上に、エレクトロクロミック材料からなる電子貯蔵層と、光励起半導体からなる半導体層とを設ける。この場合には、電子貯蔵層と半導体層とは、基体上で互いに重なり合わないことが好ましい。図2 (a) はこの形態の一例である。金属材料などからなる基体11の表面上に、電子貯蔵層12と半導体層13とが交互に形成されており、各層12と13とは積層されていない。この場合には、基体11の材質は、できる限り導電性の高いものが好ましく、具体的にはITOガラス、SnO<sub>2</sub>ガラス、金属が好ましい。

## 【0019】

(2) 基体上に、電子貯蔵層と、電子貯蔵層上の多孔質の半導体層とを設ける。図2 (b) はこの実施形態を示す。基体11上には、電子貯蔵層14が形成されており、層14上に半導体層15が形成されている。半導体層15は多孔質であるので、電子貯蔵層14の表面は微視的には外部環境と接触する。

## 【0020】

(3) エレクトロクロミック材料からなる粉末と、光励起半導体からなる粉末との混合物または成形体を酸素還元部材とする。成形体は熱処理してもよく、焼結させてもよい。あるいは、成形体は、各粉末をバインダーで固結したものであってよい。図2 (c) はこの形態に係る。基体11上には、酸化還元材料からなる粉末16と、光励起半導体からなる粉末17との混合物の成形体18が設けられている。なお、基体11は必ずしも必要ない。また、基体11上に成形体18を形成した後に、基体11を成形体18から取り除くこともできる。

## 【0021】

(2) (3) の形態、特に(3)の形態は、電子発生源と電子貯蔵源が微視的に見て接近しているので、電子貯蔵効率が一層高いものと考えられる。特に酸化還元材料が外気等の気体に接触しており、液体に対して直接には接触していない場合には、酸化還元材料と光励起半導体と伝導距離が小さい点で(2) (3) の

形態が好ましい。

【0022】

(4) 第一の基体上に光励起半導体からなる半導体層を設け、第一の基体とは別体の第二の基体上に酸化還元材料を設け、この酸化還元材料と光励起半導体層とを電気的に接続する。

【0023】

半導体被膜は、例えば、ディップコート法、スプレー法、スプレーバイロリシス法、スピンドルコート法、バーコート法、刷毛練り法、スパッタリング法、蒸着法によって形成できる。酸化還元材料の被膜は、例えばディップコート法、スプレー法、スプレーバイロリシス法、スピンドルコート法、バーコート法、刷毛練り法、スパッタリング法、蒸着法によって形成できる。塗膜を500°C以下の温度で加熱することが好ましい。

【0024】

好適な実施形態においては、以下のようにして膜を形成する。

(1) チタンアルコキシド、ビス(2,4-ペンタンジオナト)チタンオキシドエタノール溶液(アセチルアセトンチタンオキシドエタノール溶液)などの有機金属化合物のゾルを、金属材料上に塗布し、熱分解させる。

(2) 金属酸化物の微粒子分散ゾルやスラリーを金属材料上に塗布し、加熱することで焼き付ける。金属微粒子の粒径は、1nm~10μmが好ましい。

(3) 溶射法、スパッタリング法などによって金属材料上に被膜を形成する。

【0025】

基体の材質は限定されず、金属バルク体であってよいし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリル等のプラスチックであってよい。金属材料は限定はされないが、特にステンレス鋼、炭素鋼、金属メッキ鋼が好ましい。メッキの材質は、亜鉛、亜鉛-鉄、亜鉛-アルミニウム、アルミニウム、クロムなどを例示できる。

【0026】

基体として金属材料を使用した場合には、基体の表面には、本発明の酸素還元部材とは別に、防食被膜、特に犠牲防食被膜を形成することができる。こうした

防食被膜の材質としては、公知のものをすべて利用できるが、以下のものが好ましい。油性塗料（油性ペイント）：ニトロセルロースラッカー（クリヤラッカー、ラッカーエナメル、ハイソリッドラッカー、ホットラッカー、特殊ラッカー）；合成樹脂塗料（フタル酸樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、塩化ゴム樹脂塗料、水性塗料、珪素樹脂塗料、フッ素樹脂塗料）；特殊性能塗料（粉体塗料、電着塗料、ビニルゾル塗料、非水ディスパージョン塗料、紫外線硬化塗料、電子線硬化塗料）；特殊外観塗料（メタリック塗料、多彩模様塗料）。

## 【0027】

## 【実施例】（製造例1）

図2（a）に示すセパレート型の酸素還元部材を製造した。具体的には、ITOガラス基板11の主面を2つの等面積の領域に区分した。そしてこの一方の領域上に0.05Mのビス-2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド（アセチルアセトンオキシド）のエタノール溶液300mlを原料とし、スプレーパイロリシス法により成膜した。成膜温度は300°Cであった。次いで、基板の他方の領域にWO<sub>3</sub>の微粒子（粒径500nm）をシリカバインダー（「NDC-100A」日本曹達株式会社製）中に0.116g/mlの割合で分散した分散液をスピンドルコーティング法によって塗布し、成膜し、塗膜を200°C30分間焼成した。

## 【0028】

## （製造例2）

図2（c）に示すミックス型の酸素還元部材を製造した。具体的には、0.05Mのビス-2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド（アセチルアセトンオキシド）のエタノール溶液200ml中に、WO<sub>3</sub>微粒子（粒径500nm）0.232gを混入させ、攪拌、分散させて分散液を得た。ITOガラス基板11の主面上にこの分散液をコーティングし、スプレーパイロリシス法により成膜した。成膜温度は300°Cであった。なお、WO<sub>3</sub>の結晶性は斜方晶系結晶であり、レモン色であるが、膜にした場合は、粒径および膜厚によっては白色、透明な膜

もできる。

## 【0029】

( $H_xWO_3$  自然酸化時における放出電子との反応物の確認)

$WO_3$  の微粒子（粒径 500 nm）をシリカバインダー（「NDC-100A」日本曹達株式会社製）中に 0.116 g / ml の割合で分散した分散液を導電性ガラス（ITO）上にコーティングし、200°Cで30分間焼成した。こうして得られた  $WO_3$  電極を作用極とした。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。pH 5 の 3 重量% の NaCl 水溶液中で、定電位 -400 mV で 60 分間、 $WO_3$  を電気化学的に還元し、その後の電位変化を測定した。測定機は、デジタルポテンショナルスタット「HZ-3000」（北斗電工株式会社製）を使用した。雰囲気をアルゴンによって置換した場合（アルゴン脱気した場合）と、アルゴン脱気しない場合（大気に開放した場合）について、電位の変化を図 3 に示す。

## 【0030】

アルゴン脱気を行った場合には、アルゴン脱気を行わない場合に比べて、長時間低電位が保たれており、電子の放出がほとんど起きていない。したがって、これらの電子は酸素の還元に使われていると考えられる。

## 【0031】

（微生物増殖抑制試験）

$WO_3$  の微粒子（粒径 500 nm）をシリカバインダー（「NDC-100A」日本曹達株式会社製）中に 0.116 g / ml の割合で分散した分散液をパイレックスガラス上にコーティングし、200°Cで30分間焼成した。こうして得られた  $WO_3$  電極を作用極とした。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。pH 5 の 3 重量% の NaCl 水溶液中で、定電位 -400 mV で 60 分間、 $WO_3$  を電気化学的に還元した。雰囲気はアルゴンによって置換した。また、比較例として、電気化学的還元なしの  $WO_3$  試料、およびパイレックス単体を用意した。

## 【0032】

大腸菌液 50 マイクロリットル（菌数 200）を試料上にキャストし、温度 1

0.0%の状態で6時間放置した。菌液を回収し、デオキシコレート寒天培地上に撒き、37℃で24時間培養させた後、発生したコロニーの数により評価した。この結果を図4に示す。定電位-400mVで電気化学的に還元したWO<sub>3</sub>膜は、暗中で大腸菌の増殖抑制活性を有することが確認された。このような原理によって微生物の増殖抑制を実現することは、これまで実証されてこなかった。

## 【0033】

(酸素還元部材への紫外線照射時および照射後の電位変化)

製造例1、2の各試料を準備した。pH5の3重量%のNaCl水溶液中に、各製造例の試料を浸漬した。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。そして、水銀-キセノン灯(波長360nm:光強度10mW/cm<sup>2</sup>:「LA-200UV」林時計工業製)を使用し、紫外線照射下および非照射下において電位変化を測定し、結果を図5に示す。この結果から分かるように、-0.4V近辺において、酸化チタンからWO<sub>3</sub>への電子の移動により、WO<sub>3</sub>のタンクステンブロンズ化が生ずる。そして、紫外線の照射を止めると、-0.2V近辺において電位変化のほとんどない平衡領域が存在している。ここでタンクステンブロンズから電子とプロトンとが酸素に移動し、過酸化水素やスーパーオキシドを生成させている。

## 【0034】

(気相中における紫外線照射前後の酸素還元部材の反射率の変化)

製造例2のミックス型の試料を使用した。相対湿度100%の大気中で、水銀-キセノン灯(波長360nm:光強度10mW/cm<sup>2</sup>:「LA-200UV」林時計工業製)を用いて紫外線を照射し、WO<sub>3</sub>の反射率の変化を測定した。反射率測定機としては、「handy-color-COLORIMETER」(米国のBYK-GARDNER社製)を使用した。この結果を図6に示す。また、図6には、紫外線照射前の反射率も示した。この結果、紫外線照射時にWO<sub>3</sub>の反射率が変化しており、タンクステンブロンズ構造に変化していることが確認された。

## 【0035】

(気相中における紫外線非照射時の酸素還元部材の反射率の経時変化)

上記と同様にして、製造例2のミックス型の試料に対して120分間紫外線を

照射し、次いで800分間経過するまで紫外線照射を止めた。このときの反射率の経時変化を図7に示す。この結果から分かるように、紫外線照射時にはタングステンブロンズ構造が生成し、照射を止めると、タングステンブロンズ構造が徐々にWO<sub>3</sub>に戻っていくことが分かる。この相変化の過程においては、タングステンブロンズ構造から電子とプロトンとが大気に放出され、酸素を還元する。

## 【0036】

(製造例2のミックスタイプの試料を用いた微生物増殖抑制試験)

製造例2のミックスタイプの試料(光還元あり)を用いて大腸菌の増殖抑制の度合いを試験した。空気中(N<sub>2</sub>:80%、O<sub>2</sub>:20%、湿度50%)において、この試料に60分間紫外線を照射し、酸化タングステンを還元し、本発明例の試料とした。比較例としては、製造例2の試料(光還元なし)およびパイレックスガラスの2つを準備した。

## 【0037】

大腸菌液50マイクロリットル(菌数200)を各試料上に速やかにキャストし、湿度100%の状態で6時間放置した。菌液を回収し、デオキシコレート寒天培地上に撒いた。37℃で24時間培養した後、発生したコロニーの数により評価した。結果を図8に示す。この結果から分かるように、光還元された製造例2の試料(TiO<sub>2</sub>-HxWO<sub>3</sub>)は、微生物の増殖抑制作用を示した。

## 【0038】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、光エネルギーを利用することで、酸素を長期間にわたって還元することが可能な酸素還元方法および酸素還元部材を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)、(b)は、本発明の原理を説明するための模式図である。

【図2】 (a)、(b)、(c)は、本発明の酸素還元部材の一例を模式的に示す図である。

【図3】 アルゴン脱気を行った場合と行わない場合について、WO<sub>3</sub>電極の電位の経時変化を示すグラフである。

【図4】 WO<sub>3</sub> を還元した後の微生物増殖抑制活性を示す棒グラフである。

【図5】 紫外線照射下および非照射下での、製造例1、2の各酸素還元部材の電位変化を示すグラフである。

【図6】 紫外線照射下および非照射下での、製造例2の酸素還元部材の可視光反射率を示すグラフである。

【図7】 紫外線を最初に照射し、次いで照射を止めた時の、製造例2の酸素還元部材の可視光反射率の経時変化を示すグラフである。

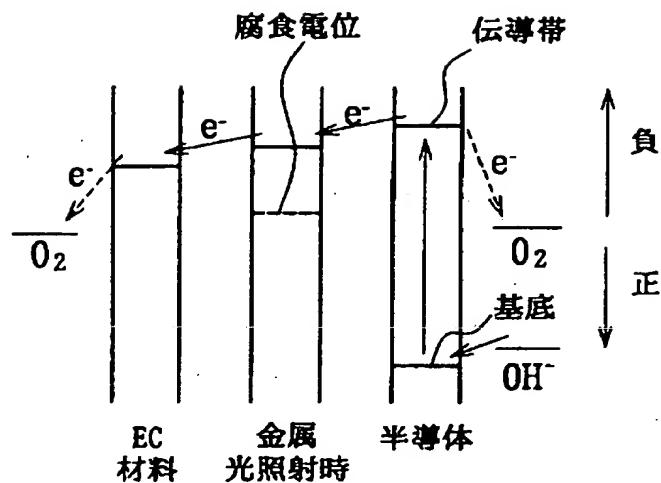
【図8】 製造例2の試料および比較例の試料について、微生物の増殖抑制試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】 11 基体 12、14 電子貯蔵層 13、15  
半導体層 16 酸化還元材料からなる粉末 17 光励起半導  
体からなる粉末 16 混合物の成形体

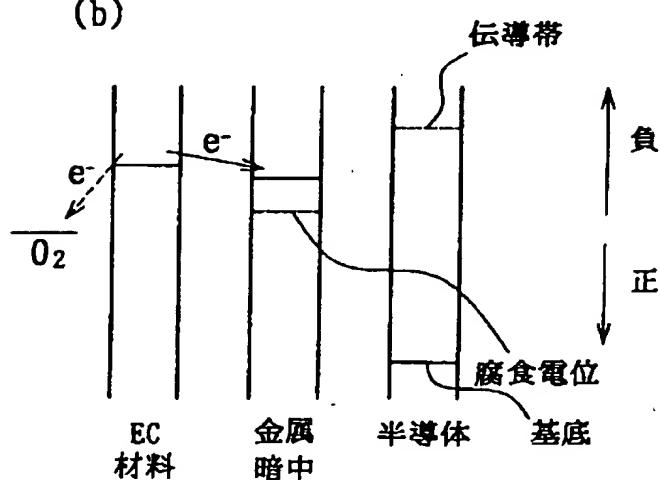
【書類名】 図面

【図1】

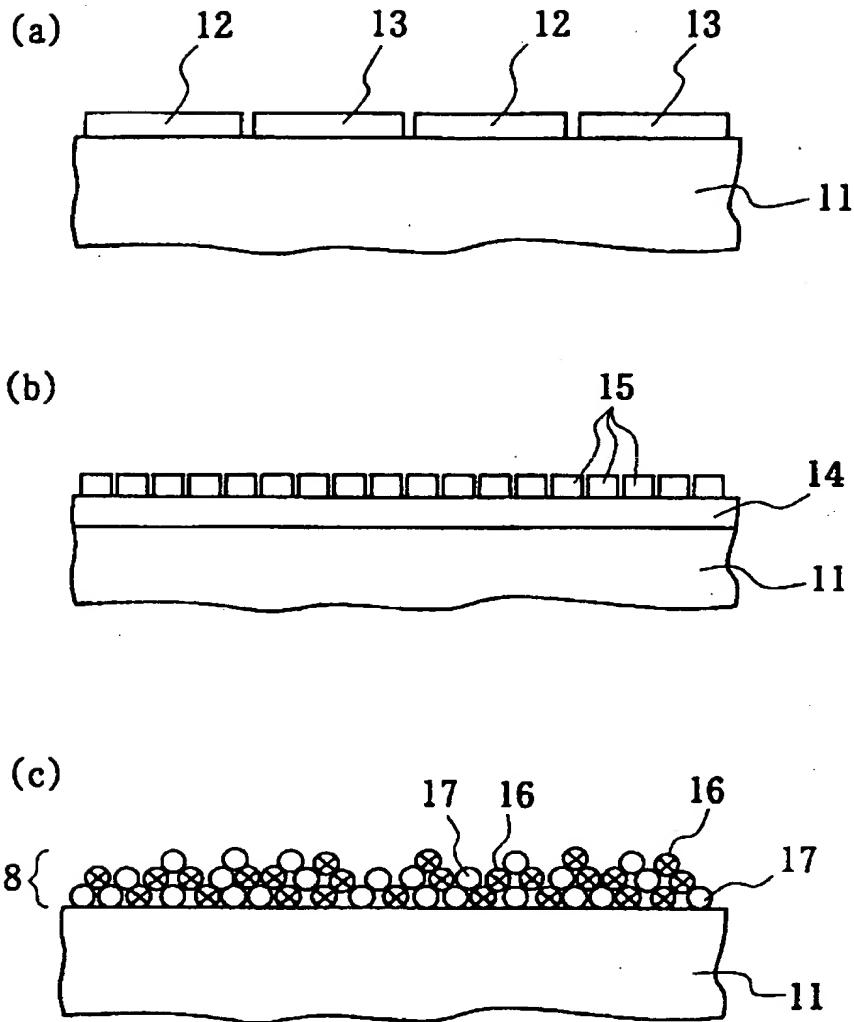
(a)



(b)

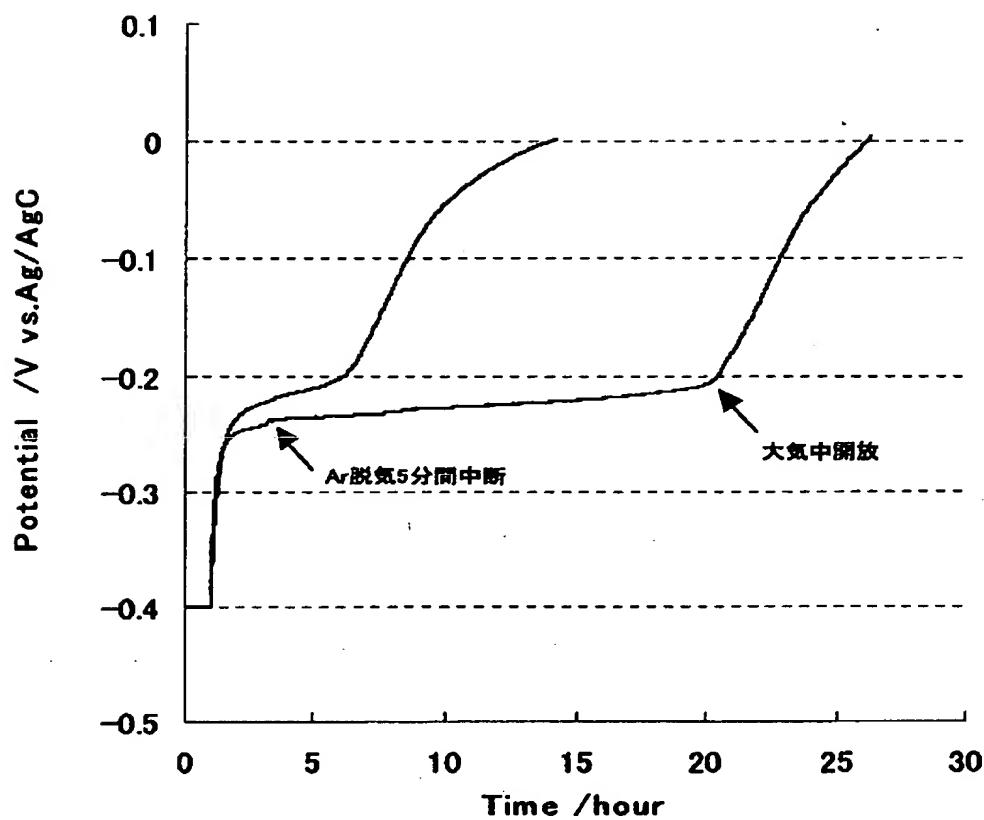


【図2】

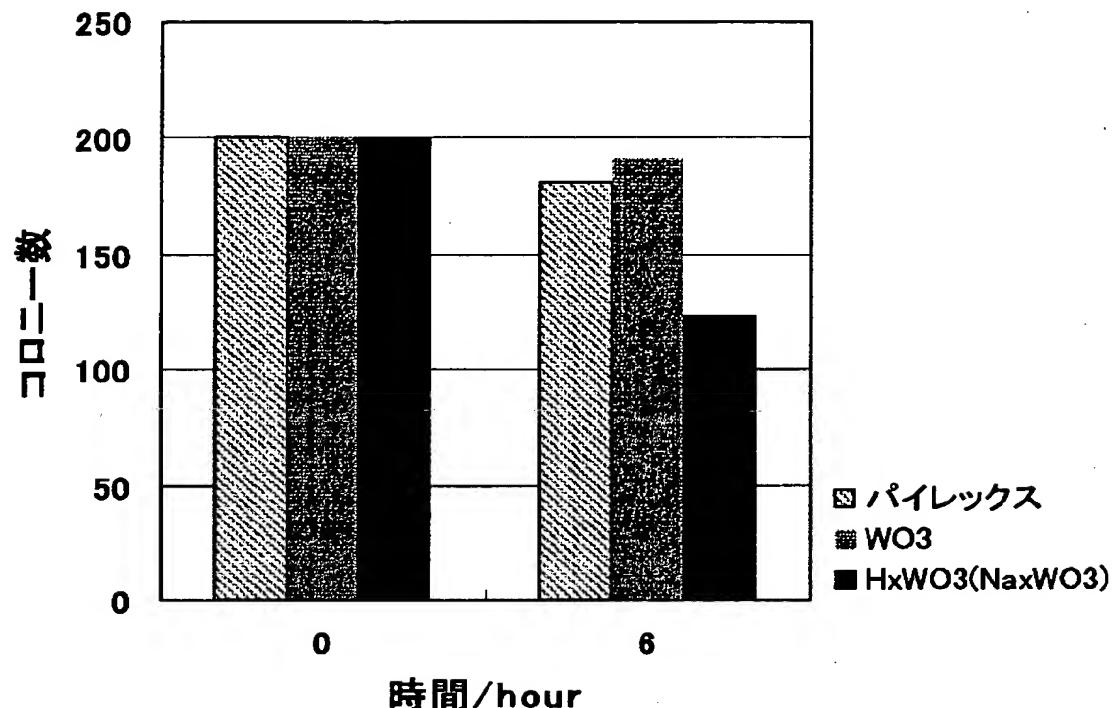


特2001-083306

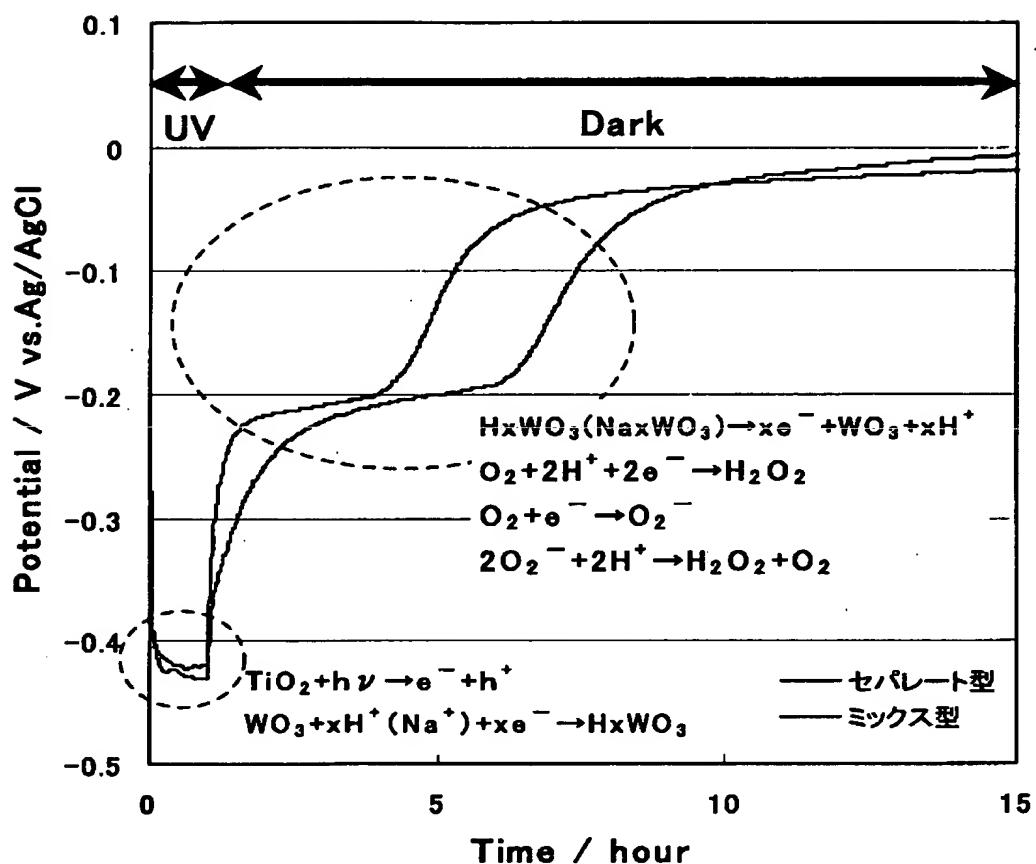
【図3】



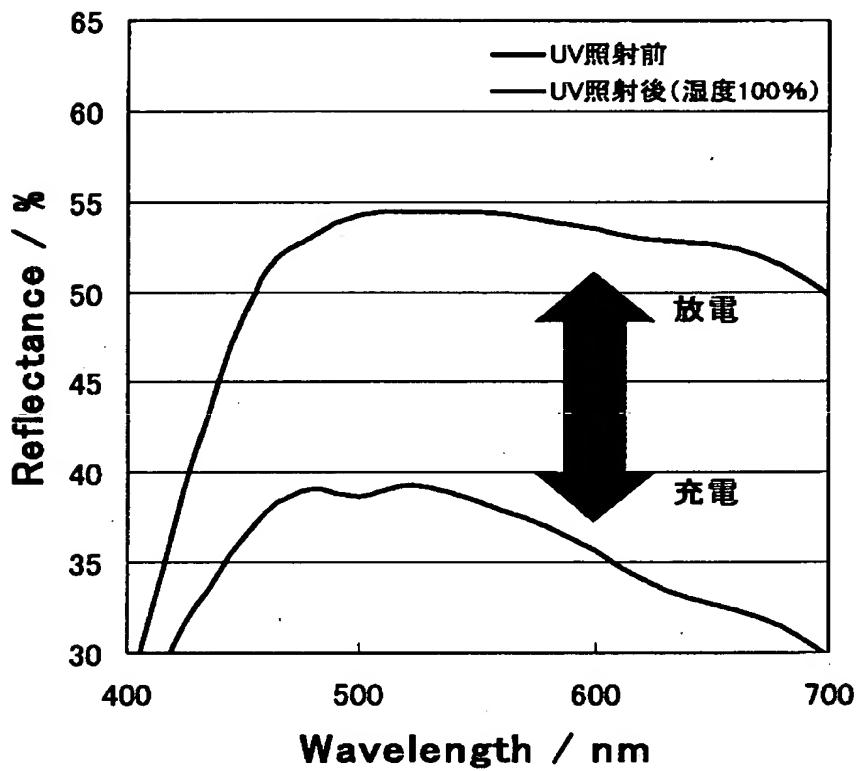
【図4】



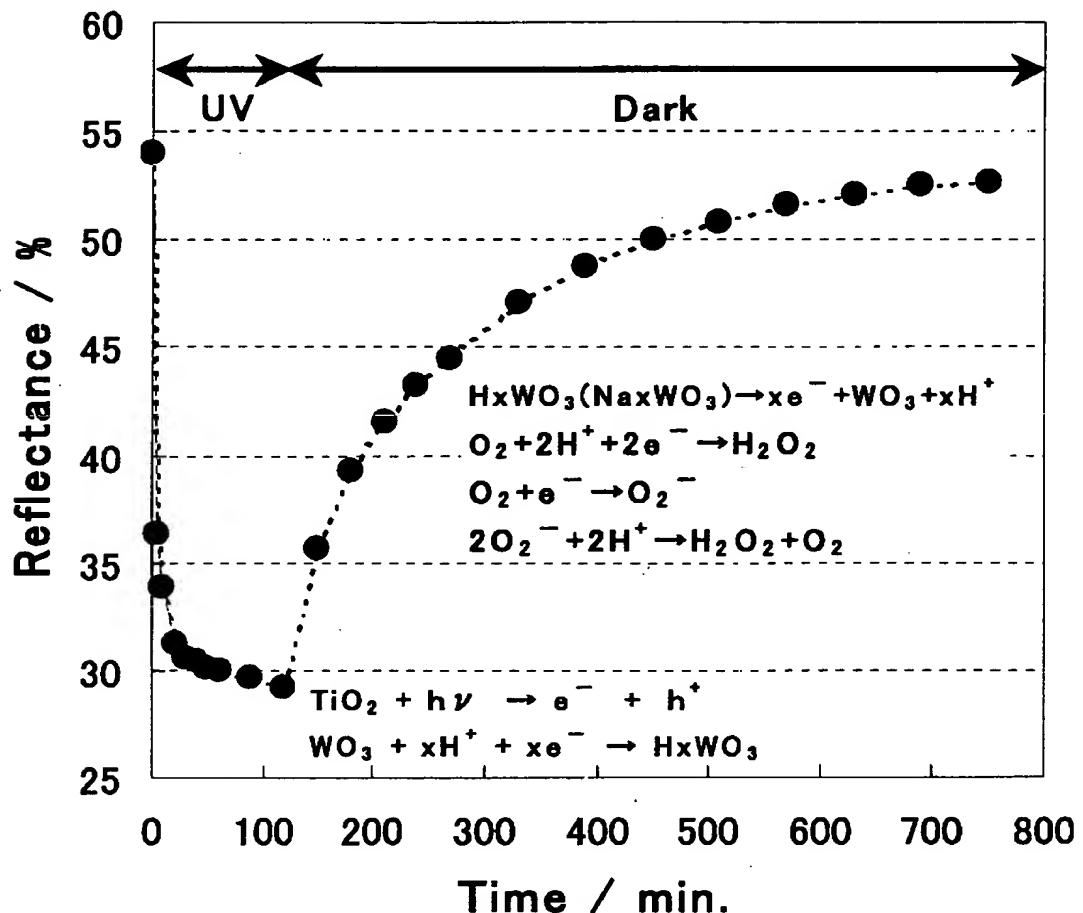
【図5】



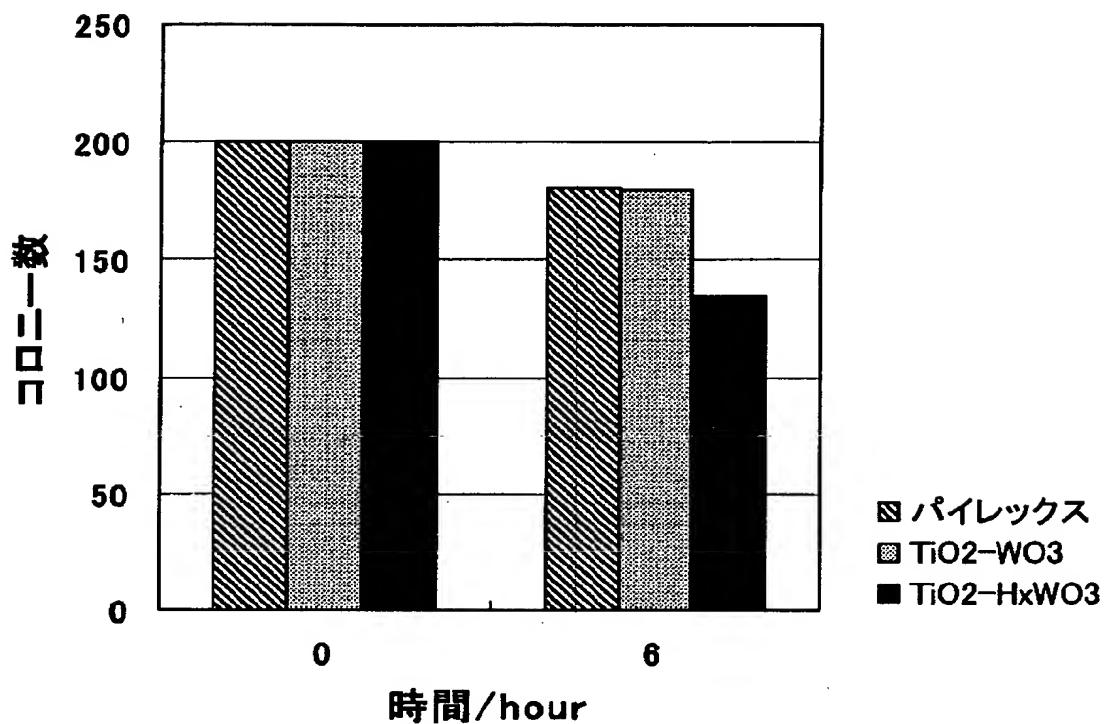
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光エネルギーを利用して酸素を還元することが可能な酸素還元方法および酸素還元部材を提供する。

【解決手段】 光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体と、光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有する酸化還元材料とを使用する。光照射時には光励起半導体からの電子を酸化還元材料に供給して酸化還元材料を還元する。非照射時には酸化還元材料からこの酸化還元材料の周囲の酸素へと電子を注入することによって酸素を還元する。

【選択図】 図5

特2001-083306

出願人履歴情報

識別番号 [591115936]

1. 変更年月日 1991年 5月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中原710-5

氏 名 藤嶋 昭

出願人履歴情報

識別番号 [591237917]

1. 変更年月日 1995年 6月22日

[変更理由] 住所変更

住 所 栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地  
氏 名 光陽電気工事株式会社